

PCT/KR 03/0088:
RO/KR 02.05.2003

PCT/KR03/883

대한민국 특허
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

REC'D 27 MAY 2003

WIPO

PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

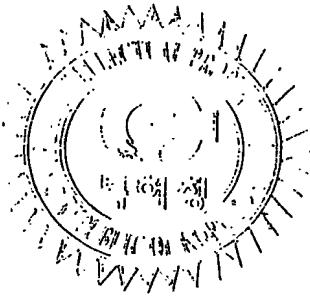
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0046765
Application Number

출원년월일 : 2002년 08월 08일
Date of Application AUG 08, 2002

출원인 : 에스케이케미칼주식회사
Applicant(s) SK CHEMICALS. CO., LTD.

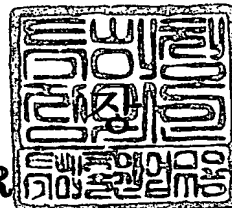
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 05 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.08.08
【발명의 명칭】	나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	PREPARATION METHOD OF NAPHTHALENE DICARBOXYLIC ACID
【출원인】	
【명칭】	에스케이케미칼주식회사
【출원인코드】	1-1998-002067-1
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-040032-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종인
【성명의 영문표기】	LEE, JONG IN
【주민등록번호】	631116-1051112
【우편번호】	463-802
【주소】	경기도 성남시 분당구 구미동 222 건영아파트 1001동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김한석
【성명의 영문표기】	KIM, HAN SEOK
【주민등록번호】	680220-1812515
【우편번호】	411-380
【주소】	경기도 고양시 일산구 장항동 호수마을 407동 1303호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병희
【성명의 영문표기】	KIM, BYUNG HEE
【주민등록번호】	520523-1163014

【우편번호】	440-200
【주소】	경기도 수원시 장안구 조원동 855번지 주공아파트 101동 201호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노항덕
【성명의 영문표기】	ROH,HANG DUK
【주민등록번호】	570210-1009924
【우편번호】	425-170
【주소】	경기도 안산시 사동 1514번지 상록마을 106동 204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이윤서
【성명의 영문표기】	LEE,YOUN SEO
【주민등록번호】	651003-1018114
【우편번호】	440-330
【주소】	경기도 수원시 장안구 천천동 영풍아파트 723동 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조준상
【성명의 영문표기】	JO,J00N SANG
【주민등록번호】	591224-1162716
【우편번호】	440-301
【주소】	경기도 수원시 장안구 정자1동 연꽃마을 벽산아파트 425동 2002호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	1 면 1,000 원

020046765

출력 일자: 2003/5/13

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	7	항	333,000	원
【합계】	363,000	원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초산용매 하에서, 코발트 및 망간의 금속촉매를 사용하고, 브롬을 반응개시제로 사용하여 디메틸나프탈렌을 공기 중의 산소와 산화반응시켜 나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법으로, 상기 산화반응 온도가 155 내지 180 ℃인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법을 이용하면 저온에서 경제적으로 고순도의 나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

디메틸나프탈렌, 초산, 코발트, 망간, 브롬, 나프탈렌 디카르복실산

【명세서】

【발명의 명칭】

나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법{PREPARATION METHOD OF NAPHTHALENE
DICARBOXYLIC ACID}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 반연속식 나프탈렌 디카르복실산 제조 반응기를 나타낸다.

도 2는 연속식 나프탈렌 디카르복실산 제조 반응기를 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온에서 경제적으로 고순도의 나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있는 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 나프탈렌 디카르복실산(naphthalene dicarboxylic acid, NDA)은 폴리에스터 수지의 하나인 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지의 원료이다. 폴리에스터 중 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지가 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는데 그 이유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지가 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지에 비하여 물성은 나쁘지만 그 가격이 낮아 경제적으로 폴리에스터를 제조할 수 있기 때문이다.

<7> 그러나 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지에 비하여 내열성, 인장강도, 충격강도 및 기체 차단성 등 여러 가지 물성면에서 우수하다. 이와 같이 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지의 우수한 물성은 폴리에틸렌 나프탈레이트에 포함되어 있는 이중 고리구조(double-ring)의 강성률(rigidity)에 기인한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지 제조에 가장 널리 사용되는 모노머로는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 들 수 있다.

<8> 현재 일반적으로 널리 알려진 2,6-나프탈렌 디카르복실산 제조 방법으로는 2,6-디메틸 나프탈렌(2,6-dimethyl naphthalene, DMN), 디이소프로필 나프탈렌 및 6-메틸-2-아세트 나프탈렌 등을 원료로 하여 이 원료를 공기 중의 산소와 산화반응시켜 제조하는 방법이다.

<9> 미국특허 제4,950,786호에는 2,6-디이소프로필 나프탈렌 또는 이의 산화유도체를 출발 물질로 하여 초산용매 하에서 공기 중의 산소와 산화반응시키고, 이 산화반응에 코발트, 망간, 브롬 촉매계에 세륨 또는 철 등을 더욱 첨가하여 고순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있다고 기재되어 있다. 그러나 상기 방법으로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조하면 미국특허 제4,950,786호의 명세서에 기재된 바와 달리 수율이 80%를 초과할 수 없고, 트리멜리트산(trimellitic acid, TMLA)과 같은 촉매의 활성을 저하시키는 불순물이 다량생성되어 고수율 및 고순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조할 수 없다는 문제점이 있다.

<10> 예전에는 원료 수급 문제로 인하여 상기 미국특허 제4,950,786호와 같은

2,6-다이소프로필 나프탈렌을 출발물질로 하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법이 각광을 받았으나, 상기한 바와 같이 수율이 낮고 부산물이 다량 생성되어 2,6-다이소프로필 나프탈렌을 원료로하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법은 현재 거의 사용되고 있지 않다. 그래서 현재에는 2,6-디메틸나프탈렌을 출발물질로 하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법이 널리 사용되고 있다.

<11> 미국특허 제3,870,754호에는 2,6-디메틸나프탈렌을 출발물질로 하고, 초산용매 하에서 코발트, 망간 및 브롬을 촉매로 하여 공기 중의 산소와 산화반응시켜 90% 이상의 고수율로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조할 수 있는 방법이 소개되어 있다. 그러나 상기 미국특허 제3,870,754호에 기재된 방법에서는 2,6-디메틸나프탈렌 대 초산의 몰비율이 1:100, 바람직하게는 1:200을 초과할 수 없도록 제한하고 있는 바, 이와 같은 2,6-디메틸나프탈렌 대 초산의 몰비율의 제한으로 인하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 생산량이 크게 저하되고 산화반응 후 여과공정 및 용매처리 공정에 보다 많은 비용이 소모된다는 문제점이 있다.

<12> 또한, 미국특허 제5,183,933호에는 2,6-디메틸나프탈렌의 190 ℃ 이상의 고온에서의 산화반응에 0.7% 이상의 고농도의 코발트, 망간 및 브롬 촉매 이외의 다른 촉매를 전혀 첨가하지 않고 고수율로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조할 수 있는 방법이 소개되어 있다. 그러나 미국특허 제5,183,933호에 소개된 방법은 산화반응 온도가 지나치게 고온이고 촉매의 농도도 지나치게 높아 제조 비용이 증가하게 되어 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.

<13> 디메틸나프탈렌의 산화반응 중에는 다양한 부반응물 및 반응 중간체가 생성된다. 우선 나프탈렌 고리 중 하나가 산화되어 트리멜리트산이 생성되고, 디메틸나프탈렌이 불완전 산화되면 2-포밀-6-나프토익산(2-formyl-6-naphthoic acid, FNA)가 생성되고, 또한 나프탈렌 고리의 브롬화반응에 의해서 브로모 2,6-나프탈렌 디카르복실산(bromo 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, Br-NDA)이 생성되고, 또한 치환기 중 메틸기 또는 카르복실산기가 손실되어 2-나프토익산이 생성된다. 이 이외에도 규명되지 않은 불순물들이 생성되지만 상기 언급한 불순물들이 대표적이라 할 수 있다. 상기의 불순물들은 촉매의 활성을 저하시키고, 제조되는 나프탈렌 디카르복실산의 순도 및 수율을 저하시킨다.

<14> 특히, 상기 부산물 중 트리멜리트산은 산화반응에 사용되는 코발트 및 망간의 금속촉매와 착화합물을 형성하여 이들 촉매의 활성을 저하시킨다.

<15> 또한, 디메틸나프탈렌의 산화반응에 의하여 제조되는 나프탈렌 디카르복실산은 물, 초산, 지방족 또는 방향족 탄화수소 등에 대한 용해도가 극히 낮아 재결정(recrystallization) 또는 흡착(adsorption)과 같은 정제공정에 의해 불순물을 제거하기가 용이하지 않아 제조되는 나프탈렌 디카르복실산의 순도가 낮다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 저온에서 경제적으로 고순도의 나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있는 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 초산용매 하에서, 코발트 및 망간의 금속촉매를 사용하고, 브롬을 반응개시제로 사용하여 디메틸나프탈렌을 공기 중의 산소와 산화반응시켜 나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법으로, 상기 산화반응 온도가 155 내지 180 °C인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법을 제공한다.
- <18> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <19> 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 초산용매 하에서, 코발트 및 망간의 금속촉매를 사용하고, 브롬을 반응개시제로 사용하여 디메틸나프탈렌을 공기 중의 산소와 액상 산화반응시켜 나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법으로, 상기 산화반응 온도가 155 내지 180 °C인 것을 특징으로 한다.
- <20> 상기 나프탈렌 디카르복실산은 2,6-나프탈렌 디카르복실산인 것이 더욱 바람직하다.
- <21> 제조되는 나프탈렌 디카르복실산의 품질을 평가할 수 있는 기준으로는 반응 결과물 중 불순물인 트리멜리트산, 2-포밀-6-나프토익산의 농도 또는 브롬의 함량 정도를 평가할 수 있는 컬러-b 등이 있다. 결과물에 대한 컬러-b가 높게 나타난다는 것은 결과물 중에 브롬화합물로 이루어진 불순물이 다량 함유되어 있고, 또한 결과물의 색상이 진한 갈색을 나타내어 바람직하지 않음을 나타낸다.
- <22> 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 산화반응 온도가 155 내지 180 °C인 것을 특징으로 한다. 상기 산화반응 온도가 155 °C 미만이면 불순물인 2-포밀-6-나프토익산의 함량이 지나치게 증가하여 제조되는 나프탈렌 디카르복실산의 순도가 저하된다는 문제점이 있고, 상기 산화반응 온도가 180 °C를 초과하면 불순물인 트리멜리트산의 함

량이 지나치게 증가하고 또한 결과물 중 브롬화합물의 불순물이 다량 함유되어 있어 또한 제조되는 나프탈렌 디카르복실산의 순도가 저하된다는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

<23> 또한, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법에 있어서 상기 코발트 및 망간의 금속촉매의 농도가 초산용매 중 1000 ppm 내지 6000 ppm인 것이 특징이다.

<24> 금속촉매 코발트 및 망간의 금속촉매의 농도가 초산용매 중 1000 ppm 미만이면 출발 물질인 디메틸나프탈렌의 산화반응이 원활히 진행되지 않는 문제점이 있고, 또한 코발트 및 망간의 금속촉매의 농도가 초산용매 중 6000 ppm을 초과하면 투입된 촉매에 단순비례하여 나프탈렌 디카르복실산의 수율이 증가하지 않아 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.

<25> 또한, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 상기 코발트 대 망간의 금속촉매의 몰비율이 2:1 내지 25:1인 것이 특징이다. 망간에 대한 코발트의 몰비율이 2 미만이면 디메틸나프탈렌의 산화반응이 원활히 진행되지 않는 문제점이 있고, 망간에 대한 코발트의 몰비율이 25를 초과하면 디메틸나프탈렌의 산화반응이 원활히 진행되나 초산의 손실이 지나치게 증가하여 바람직하지 않다.

<26> 또한, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 상기 브롬 대 코발트와 망간의 금속촉매의 몰비율이 0.1:1 내지 0.8:1인 것이 특징이다. 코발트와 망간의 금속촉매에 대한 브롬의 몰비율이 0.1 미만이면 반응 중간체이며 주요 불순물인 2-포밀-6-나프토익산의 생성량이 지나치게 증가하여 제조되는 나프탈렌 디카르

복실산의 순도 및 수율이 저하되어 바람직하지 않고, 코발트와 망간의 금속촉매에 대한 브롬의 몰비율이 0.8을 초과하면 제조되는 나프탈렌 디카르복실산 중 불순물인 브롬화합물이 지나치게 다량 생성되어 나프탈렌 디카르복실산의 수율 및 순도가 저하되어 바람직하지 않다.

- <27> 또한, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 상기 초산용매 및 제조된 나프탈렌 디카르복실산의 반응기 내의 체류시간이 30 내지 120분인 것이 특징이다.
- <28> 초산용매 및 제조된 나프탈렌 디카르복실산의 반응기 내의 체류시간이 30분 미만이면 미반응 반응중간체가 증가하는 문제점이 있고, 초산용매 및 제조된 나프탈렌 디카르복실산의 반응기 내의 체류시간이 120분을 초과하면 초산용매의 산화반응의 증가로 소모량이 증가하는 문제점이 있다.
- <29> 또한, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법은 상기 공기 대 디메틸나프탈렌의 중량비가 4:1 내지 15:1이고, 질소, 산화반응 후 산소의 농도가 낮아진 잔류 공기 또는 이들의 혼합물을 반응기 상부로 투입하는 것을 특징으로 한다. 출발물질인 디메틸나프탈렌에 대한 공기의 중량비가 4 미만이면 산소의 양이 충분하지 못해 디메틸나프탈렌의 산화반응이 원활히 진행되지 않고, 출발물질인 디메틸나프탈렌에 대한 공기의 중량비가 15를 초과하면 공기의 중량비에 단순비례하여 디메틸나프탈렌의 산화반응율이 증가하지 않고 다량의 압축공기를 공급하는 공기압축기와 반응기, 열교환기 등의 설비 투자비가 과다하게 드는 문제점이 있어 경제적이지 못하다.
- <30> 또한, 산화반응 후 산소의 농도가 낮아진 잔류 공기(off-gas) 또는 이들의 혼합물을 반응기 상부로 투입하여 과잉 산소로 인하여 반응기 내부의 폭발위험을 방지할 수 있다.

- <31> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법을 이용하면 저온에서 경제적으로 고순도의 나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있다.
- <32> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- <33> 하기 실시예 및 비교예에서 금속촉매는 코발트 및 망간을 말하며 이들의 농도는 용매의 무게를 기준으로 하여 각각의 원자가 차지하는 무게농도를 말한다. 산화반응 실험에 사용되는 코발트 및 망간은 다양한 화합물의 형태로 사용될 수 있으나, 하기 실시예 및 비교예에서는 코발트는 하이드록사이드($\text{Co}(\text{OH})_2$), 망간은 아세테이트 4수화물($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 브롬은 브롬산(HBr 48% 용액)의 형태로 사용하였다.
- <34> 또한 금속촉매의 비율은 코발트의 몰 농도를 망간의 몰 농도로 나눈 값이며, 이는 용매 중에 포함된 코발트 및 망간의 몰비이다. 한편, 반응개시제로 사용되는 브롬의 농도 역시 용매를 기준으로 용매에 포함된 브롬원자의 무게농도를 말한다. 그리고 브롬/금속촉매의 비율은 용매 중에 포함된 브롬의 몰수를 금속촉매(코발트 및 망간)의 몰수로 나눈 값이다.
- <35> 하기 실시예 및 비교예의 조건에 따라 산화반응을 실시한 결과 생성된 슬러리는 고/액 분리한 후 고체 중 일부는 건조 과정을 거쳐 가스크로마토그래피를 통해 유기불순물 분석 실험을 하였고, 나머지 고체는 세척과 고/액 분리, 건조 과정을 거쳐 색도측정을 하였다.

- <36> 가스크로마토그래피를 통하여 나프탈렌 디카르복실산 중의 주요 불순물인 트리멜리트산, 2-포밀-6-나프토익산 등의 농도 등을 측정하였다. 색도 측정을 통한 결과 중 컬러-b는 생성물의 황색도(yellowness)를 표현하는 척도이고, 그 수치는 높을수록 진한 황색을 나타낸다.
- <37> 노란색의 불순물을 가진 나프탈렌 디카르복실산은 이를 원료로 제조되는 중합생성물에도 영향을 미쳐 컬러-b가 높은 황색을 나타내는 폴리에틸렌 나프탈레이트를 생성시키게 되는데, 이는 바람직하지 않다. 따라서 중합원료로 사용되기 위하여는 컬러-b의 수치가 낮은 본 발명과 같은 양질의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법이 요구된다.
- <38> (실시에 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2)
- <39> 도 1의 반연속식 나프탈렌 디카르복실산 제조 반응기에서 나프탈렌 디카르복실산의 반연속식(semi-continuous) 산화반응 실험을 행하였다. 우선 초산 1 kg에 금속촉매(코발트 및 망간)을 원자 기준으로 3000 ppm이 되도록 적절한 양을 용해한 후 2 리터 규모의 티타늄 반응기에 주입하였다.
- <40> 이 티타늄 반응기 내의 온도가 160 ℃ 그리고 기압이 6 기압이 될 때까지 질소를 투입한 후 반응기의 온도를 승온시켰다. 반응기에는 히팅 재킷(heating jacket)과 쿨링 코일(cooling coil)이 장착되어 있으며 온도 조절기에 의해 반응온도를 12 ℃로 유지하였다. 또한 반응압력은 응축기 후단에 설치된 백 프레스 레귤레이터(back pressure regulator)를 사용하여 일정압력을 유지하였다.

- <41> 반응온도와 압력에 도달하면 초산 1 kg에 디메틸나프탈렌 50 g을 용해시킨 후 정량펌프를 이용하여 20 g/분의 속도로 반응기에 주입함과 동시에 공기 압축기에서 압축된 공기를 일정량씩 반응기로 투입하면서 산화반응을 수행하였다.
- <42> 산화반응이 실시되는 동안 반응기 내의 수위와 촉매의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 초과되는 초산을 용축기의 하단에서 계 밖으로 방출하였다. 액체 반응물이 모두 반응기로 투입된 후 반응의 종결을 위하여 반응온도와 압력을 유지시킨 채 공기를 30분간 추가로 주입하였다.
- <43> 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 산화반응에 미치는 브롬 농도의 영향을 알아보기 위하여 금속 촉매의 농도 대비 브롬의 농도를 변화시키면서 산화반응을 실시하였고 이를 통하여 수득된 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 품질을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 더불어 하기 표 1에는 각각 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 반응조건도 나타내었다.

<44> 【표 1】

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
반응조건	브롬/금속촉매	0.3	0.8	0.06	1
	코발트/망간	20	20	20	20
반응결과	2-포밀-6-나프토익산(ppm)	1805	1330	9058	1742
	트리멜리트산(ppm)	3199	2611	4354	3327
	컬러-b	9.33	12.04	10.94	17.74

- <45> 상기 표 1의 비교예 1에 나타난 바와 같이, 브롬의 농도가 너무 낮으면 반응 중간체이며 주요 불순물인 2-포밀-6-나프토익산의 농도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 나프탈렌 디카르복실산은 반응 매개체인 초산에 대한 용해도가 낮아 산화공정 이후 정제공정을 통한 나프탈렌 디카르복실산은 정제가 어려운 점을 감안하면 불순물인 2-포밀-6-나프토익산의 농도가 높게 나타나는 것이 바람직하지 않음을 알 수 있다.

<46> 또한, 상기 표 1의 비교예 2에 나타난 바와 같이, 브롬의 농도가 너무 높을 경우 생성된 나프탈렌 디카르복실산의 컬리-b가 너무 높게 나오고 육안으로도 짙은 갈색의 분말임을 확인할 수 있어 양질의 나프탈렌 디카르복실산을 생성할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

<47> (실시예 3 내지 5 및 비교예 3)

<48> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 각 실시예 및 비교예에 따라 용매비율을 달리하였으며 그 조건 및 결과는 하기 표 2에 기재된 바와 같다. 용매비율이란 상기한 바와 같이, 투입되는 액체 혼합물에 포함된 초산의 무게를 반응원료인 디메틸나프탈렌의 무게로 나눈 값이다.

<49> 【표 2】

		실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 3
반응조건	용매비율	20	10	50	3
	브롬/금속촉매	0.8	0.7	0.7	0.7
	코발트/망간	20	20	20	20
반응결과	2-포밀-6-나프토익산(ppm)	1330	4173	1735	12870
	트리멜리트산(ppm)	2611	3251	1657	5537
	컬리-b	11.57	12.04	10.08	22.34

<50> 하기 표 2의 비교예 3에 나타난 바와 같이, 용매비율이 3이면 컬리-b가 22.34로 짙은 갈색을 띄게 된다. 용매비율이 높을수록 유기불순물, 색도 등 모든 면에서 양질의 품질을 얻을 수 있다고 말할 수 있다. 그러나 용매비율을 높일수록 제조비용이 증가하므로 반드시 용매비율이 높을수록 좋다고 말할 수도 없다.

<51> (실시예 6 내지 8 및 비교예 4)

<52> 실시예 1과 같은 방법으로 실시하되 각 실시예 및 비교예에 따라 금속촉매 비율을 달리 하였으면 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<53> 【표 3】

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 4
반응조건	브롬/금속촉매	0.7	0.7	0.7	0.7
	코발트/망간	2	4	20	1
반응결과	2-포밀-6-나프토익산(ppm)	4085	2913	2466	8120
	트리멜리트산(ppm)	5080	3430	3374	9763
	컬러-b	16.05	12.41	11.84	21.58

<54> 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 코발트/망간의 비율이 증가할수록 산화반응율이 증가한다는 것을 알 수 있다. 비교예 4와 같이, 코발트와 망간의 몰 농도를 동일하게 주입하면 반응 중간체인 2-포밀-6-나프토익산 및 트리멜리트산의 생성량이 증가함을 알 수 있다. 또한, 컬러-b도 21.58로 매우 높게 나타났다.

<55> (실시예 9 내지 10 및 비교예 5 내지 6)

<56> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 각 실시예 및 비교예에 따라 반응온도를 달리하였고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<57> 【표 4】

		실시예 9	실시예 10	비교예 5	비교예 6
반응조건	반응온도(℃)	160	180	140	190
	브롬/금속촉매	0.7	0.7	0.7	0.7
	코발트/망간	20	20	20	20
반응결과	2-포밀-6-나프토익산(ppm)	2466	1529	15361	1311
	트리멜리트산(ppm)	3374	5379	3150	12326
	컬러-b	11.84	17.50	10.89	23.70

<58> 상기 표 4의 비교예 5에 나타난 바와 같이, 반응온도가 155 ℃ 미만이면 반응중간체인 2-포밀-6-나프토익산의 생성량이 지나치게 높고, 비교예 6에 나타난 바와 같이, 반응온

도가 180 ℃를 초과하면 반응중간체인 트리멜리트산의 생성량이 지나치게 높게 나타나 어느 경우라도 바람직하지 않음을 알 수 있다.

<59> (실시에 11 내지 12 및 비교예 7)

<60> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 각 실시예 및 비교예에 따라 금속촉매의 농도를 달리하였고 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<61> 【표 5】

		실시에 11	실시에 12	비교예 7
반응조건	촉매농도(ppm)	3000	6000	10000
	브롬/금속촉매	0.3	0.3	0.3
	코발트/망간	20	20	20
반응결과	2-포밀-6-나프토익산(ppm)	1805	2008	1725
	트리멜리트산(ppm)	3199	2326	5082
	컬러-b	9.33	13.74	22.38

<62> 상기 표 5의 비교예 7에 나타난 바와 같이, 전체 촉매농도가 증가하면 2-포밀-6-나프토익산의 농도가 미세하게나마 감소하는 경향을 보이지만 트리멜리트산 및 컬러-b의 값이 지나치게 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 전체 촉매농도가 높아지면 브롬의 비율을 맞추기 위하여 주입되는 전체 브롬의 절대량이 늘어나고 이에 따라 생성된 나프탈렌 디카르복실산 내 브롬화합물의 농도 역시 크게 증가함을 나타낸다.

<63> (실시에 13 내지 17)

<64> 도 2는 연속식 나프탈렌 디카르복실산 제조 반응기를 나타낸다. 초산과 2,6-디메틸나프탈렌, 촉매 등으로 구성된 액상의 혼합 반응물을 정량펌프를 이용하여 원하는 유량만큼 일정하게 산화반응기에 투입하였다.

- <65> 기상의 반응물인 공기는 압축기를 이용하여 원하는 압력으로 압축한 후 유량조절 밸브를 거쳐 일정량씩 산화반응기로 주입하였다.
- <66> 산화반응기는 히팅 재킷을 이용하여 반응온도까지 승온시켰으며 응축기 후단에 압력조절 밸브를 설치하여 반응온도와 압력을 조절하였다. 이와 같은 조건에서 반응된 2,6-나프탈렌 디카르복실산/초산 슬러리는 정상 상태에 도달되기 전까지 저장용기 1에 보내지다가 정상상태가 도달된 후 저장용기 2로 보내져 시료채취를 하였다.
- <67> 채취된 나프탈렌 디카르복실산 슬러리는 여과, 세척, 건조 공정을 거친 후 나프탈렌 디카르복실산에 포함된 유기불순물의 함량과 컬러-b 등의 품질분석을 하였다.
- <68> 한편, 산화 반응기에서 발생되거나 반응에 참여하고 남은 여분의 기체와 증기는 응축기를 거치면서 증기 상은 응축되어 되돌아가지만 응축기에 의해 온도가 떨어진 기체의 대부분은 대기로 방출되고 일부는 잔여 증기를 없애는 공정을 거친 후 온라인으로 분석하였다.
- <69> 여기서 증기가 완전히 제거된 상태의 배출 기체 중 포함된 산소, 이산화탄소, 일산화탄소의 농도를 측정하였다. 이산화탄소 및 일산화탄소는 반응매개체로 사용된 초산이 산화반응을 하는 과정에서 생성되는 결과물으로써 이는 초산손실을 유발시킴으로써 나프탈렌 디카르복실산 제조 공정에 큰 악영향을 미친다.
- <70> 하기 표 6에 각 실시예에 대한 산화반응 조건 및 그 결과를 나타내었다.
- <71>

【표 6】

		실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
반응조건	용매비율(무게비)	25	10	5	10	10
	체류시간(분)	90	90	90	60	90
	공기/디메틸나프탈렌 (무게비)	5	5	5	5	15
반응결과	2-포밀-6-나프토익산 (ppm)	3695	4282	7835	4282	3312
	컬러-b	10.85	12.92	15.38	14.78	10.40

- <72> 상기 표 6의 실시예 15에 나타난 바와 같이, 용매비율이 5일 경우 중간생성물인 2-포밀-6-나프토익산 및 컬러-b는 증가하지만 상기 비교예 3에 비하여 양질의 나프탈렌 디카르복실산을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- <73> 또한, 실시예 16에 나타난 바와 같이, 체류시간이 60분으로 단축되더라도 컬러-b가 증가하는 것을 제외하고는 2-포밀-6-나프토익산의 농도는 양호한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있고, 실시예 17에 나타난 바와 같이, 공기/디메틸나프탈렌의 무게비)를 증가시키면 중간생성물인 2-포밀-6-나프토익산의 농도 및 컬러-b 값 모두 낮아짐을 알 수 있다.
- <74> 단, 실시예 17에서와 같이 과잉의 산소가 반응기 내로 투입되면 폭발의 위험성이 있어 반응기 상부로 순수 질소를 투입해주거나 반응에 의해 산소농도가 낮아진 가스(off-gas)를 반응기 상부로 재투입해주는 것이 바람직하다.

【발명의 효과】

- <75> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법을 이용하면 저온에서 경제적으로 고순도의 나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

초산용매 하에서, 코발트 및 망간의 금속촉매를 사용하고, 브롬을 반응개시제로 사용하여 디메틸나프탈렌을 공기 중의 산소와 산화반응시켜 나프탈렌 디카르복실산을 제조하는 방법으로, 상기 산화반응 온도가 155 내지 180 ℃인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 나프탈렌 디카르복실산은 2,6-나프탈렌 디카르복실산인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 코발트 및 망간의 금속촉매의 농도가 초산용매 중 1000 ppm 내지 6000 ppm인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 코발트 대 망간의 금속촉매의 몰비율이 2:1 내지 25:1인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 브롬 대 코발트와 망간의 금속촉매의 몰비율이 0.1:1 내지 0.8:1인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 6】

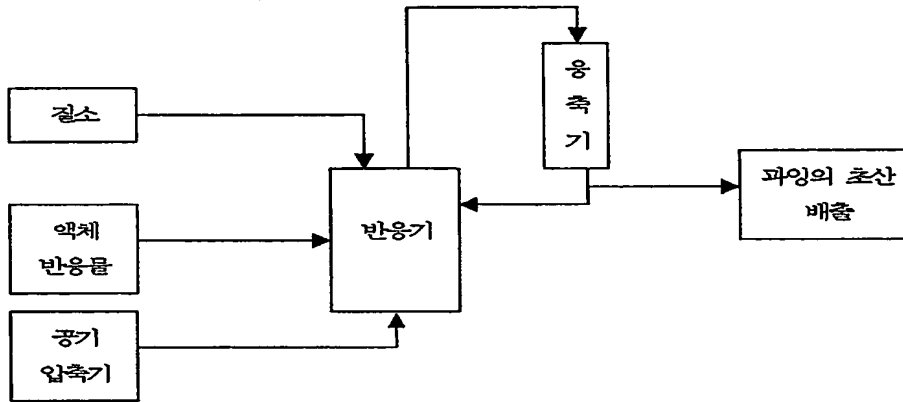
제1항에 있어서, 상기 초산용매 및 제조된 테레프탈산의 반응기 내의 체류시간이 30 내지 120분인 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【청구항 7】

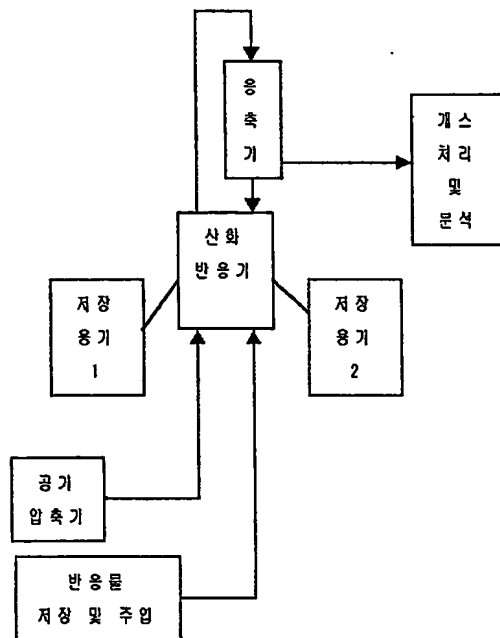
제1항에 있어서, 상기 공기 대 디메틸나프탈렌의 중량비가 4:1 내지 15:1이고, 질소, 산화반응 후 산소의 농도가 낮아진 잔류 공기 또는 이들의 혼합물을 반응기 상부로 투입하는 나프탈렌 디카르복실산의 제조 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.